

JP11116715

Publication Title:

POROUS FILM OR SHEET

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition for producing a porous film or sheet excellent in moisture permeability and also in flexibility and elastic recovery, and provide a porous film or sheet excellent in above- mentioned characteristics.

SOLUTION: This composition contains 100 pts.wt. thermoplastic elastomer (A) consisting of at least 50 wt.% component (a) comprising an aromatic vinyl compound/conjugated diene block copolymer and/or a hydrogenated diene polymer, and 0-50 wt.% other thermoplastic polymer (b) [the total of component (a) and component (b) being 100 wt.%], and 50-400 pts.wt. filler (B).

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116715

(43)公開日 平成11年(1999) 4月27日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
|--------------------------|-------|--------------------|
| C 0 8 J 9/00 | C E T | C 0 8 J 9/00 C E T |
| B 2 9 C 55/04 | | B 2 9 C 55/04 |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 |
| 5/00 | | 5/00 |
| 13/04 | | 13/04 |

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 17 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平9-299510 | (71)出願人 | 000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22)出願日 | 平成9年(1997)10月16日 | (72)発明者 | 水野 喜久 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 前田 稔 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 長谷川 亨 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |

(54)【発明の名称】 多孔性フィルムまたはシート

(57)【要約】

【課題】透湿性に優れ、しかも柔軟性と弾性回復性に優れた多孔性フィルムまたはシート製造用の熱可塑性エラストマー組成物および上記特性に優れた多孔性フィルムまたはシートを提供すること。

【解決手段】(イ)(a)ビニル芳香族化合物・共役ジエン系ブロック共重合体および/または水添ジエン系重合体50重量%以上と、(b)その他の熱可塑性重合体0~50重量%とからなる熱可塑性エラストマー(ここで、(a)と(b)の合計量は100重量%である)100重量部、ならびに(ロ)充填剤50~400重量部を含有する多孔性フィルムまたはシート用熱可塑性エラストマー組成物およびこの組成物から透湿性、柔軟性および弾性回復性に優れた多孔性フィルムまたはシートが提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) (a) ビニル芳香族化合物・共役ジエン系ブロック共重合体および／または水添ジエン系重合体50重量%以上と、(b) その他の熱可塑性重合体0～50重量%とからなる熱可塑性エラストマー（ここで、(a)と(b)の合計量は100重量%である）100重量部、ならびに

(ロ) 充填剤50～400重量部を含有することを特徴とする多孔性フィルムまたはシート用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物の未延伸フィルムまたはシートを延伸して得られる多孔性フィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、衣料、衛生材、医療用などに用いられる透湿性の多孔性フィルムまたはシートを製造するための熱可塑性エラストマー組成物、および該組成物から製造される多孔性フィルムまたはシートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、衣料や衛生材、医療用などに、水は通さないが水蒸気などの気体を透過するいわゆる透湿性の多孔フィルムが用いられている。これらは、液体を通さず、蒸れなどを防止する特長を有し、紙おむつなどに用いられている。これらの多孔性フィルムは、例えば特開平5-98057号公報に開示されているようにポリエチレン系の樹脂に炭酸カルシウムなどの無機フィラーを高充填した組成物をフィルム化した後、延伸することにより、微細な亀裂を発生せしめることにより得ることができる。しかしながらこのような多孔性フィルムは、ポリエチレンのような樹脂を基材としているため、弾性回復性、柔軟性、風合いなどに欠けるという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透湿性に優れると共に、柔軟性と弾性回復性に優れた多孔性フィルムまたはシート製造用の熱可塑性エラストマー組成物を提供することおよび柔軟性と弾性回復性に優れた多孔性フィルムまたはシートを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記熱可塑性エラストマーおよび多孔性フィルムまたはシートが提供されて、本発明の上記目的が達成される。

〔1〕(イ) (a) ビニル芳香族化合物・共役ジエン系ブロック共重合体および／または水添ジエン系重合体50重量%以上と、(b) その他の熱可塑性重合体0～50重量%とからなる熱可塑性エラストマー（ここで、(a)と(b)の合計量は100重量%である）100重量部、ならびに

(ロ) 充填剤50～400重量部を含有することを特徴とする多孔性フィルムまたはシート用熱可塑性エラストマー組成物。

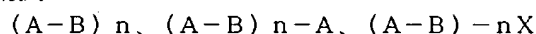
〔2〕上記〔1〕の熱可塑性エラストマー組成物の未延伸フィルムまたはシートを延伸して得られる多孔性フィルムまたはシート。以下本発明を詳述するが、それにより本発明の他の目的、利点および効果が明らかとなるであろう。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の多孔性フィルムまたはシート用熱可塑性エラストマー組成物に含有される(イ)熱可塑性エラストマーについて説明する。上記(イ)熱可塑性エラストマーは、上述したように、(a) ビニル芳香族化合物・共役ジエン系ブロック共重合体および／または水添ジエン系重合体50重量%以上と、(b) その他の熱可塑性重合体0～50重量%とからなる（ここで、(a)と(b)の合計量は100重量%である）。従って、上記(b)成分は、所望により(イ)熱可塑性エラストマーに配合される成分である。

【0006】上記(a)成分の内、ビニル芳香族化合物・共役ジエン系ブロック共重合体（以下、単に「ブロック共重合体」ともいう）は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなる。ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物単位を、好ましくは5～60重量%、さらに好ましくは10～50重量%、特に好ましくは10～45重量%含むものであって、その構造は直鎖状、分岐状、放射状のいずれであってもよく、特に限定されない。

【0007】ブロック共重合体は、典型的には、下記一般式：



（式中、Aはビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロック、Xはカップリング剤残基、nは1以上の整数である。）で表されるものを包含する。

【0008】上記一般式中、Aで示されるビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックは、ビニル芳香族化合物単位単独からなるブロック構造であるもの、さらにはビニル芳香族化合物単位を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有するビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロック構造であるものを包含する。

【0009】また、Bで示される共役ジエンを主体とする重合体ブロックは、共役ジエン単位単独からなるブロック構造であるもの、さらには共役ジエン単位を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有する共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体ブロック構造であるものを包含する。

【0010】上記ビニル芳香族化合物としては、スチレ

ン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロマスチレン、ジブロマスチレン、フルオロスチレン、 p -ターシャリーブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用される。これらのうち特に好ましいものは、スチレンである。

【0011】上記共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖および側鎖共役ヘキサジエンなどが挙げられる。これらのうち特に好ましいものは、イソプレンおよびブタジエンである。

【0012】ブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは10,000~500,000、さらに好ましくは20,000~300,000である。ブロック共重合体は、1種だけでなく、異なる構造、異なるビニル芳香族化合物含量のものを組み合わせて用いてもさしつかえない。

【0013】上記(a)成分の内、水添ジエン系共重合体は、共役ジエン化合物を水素添加したものであり、例えば共役ジエンの単独重合体、共役ジエンと芳香族ビニル化合物のランダム共重合体、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックからなるブロック共重合体、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン/芳香族ビニル化合物の共重合体ブロックからなるブロック共重合体、共役ジエン化合物の重合体ブロックと共役ジエン/芳香族ビニル化合物の共重合体ブロックからなるブロック共重合体もしくはこれらの官能基変性体などのジエン系重合体（以下、「水添前重合体」ともいう）の水素添加物が挙げることができる。特にSEBSやSEPSなどの、上記ビニル芳香族化合物・共役ジエンブロック共重合体の水添体や以下に説明する共役ジエン系重合体の水添体(a-1)、(a-2)あるいは(a-3)が好ましい。

【0014】(a-1)水添体

(a-1)水添体は、共役ジエンと芳香族ビニル化合物のランダム共重合部分を主体とする重合体を水素添加することにより得られるものである。ここで、上記共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系重合体を得るには、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。ま

た、上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、 N , N -ジメチル- p -アミノエチルスチレン、 N , N -ジエチル- p -アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0015】前記水添前重合体のランダム共重合部分の水添前重合体中での割合は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。該ランダム共重合部分の割合が50重量%未満の場合、柔軟性が低下する。また上記ランダム共重合部分において、ランダム共重合部分中の全共役ジエン単位に対する側鎖に不飽和結合を有する共役ジエン単位の割合は、好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上である。共役ジエン単位の割合が15%未満の場合、柔軟性が十分ではなく好ましくない。水添前重合体を構成する共役ジエン単位と芳香族ビニル化合物単位の割合（共役ジエン単位/芳香族ビニル化合物単位）は、本発明においては特に限定されるものではないが、好ましくは95/5~40/60、さらに好ましくは93/7~50/50である。

【0016】(a-1)水添体は、上述のようにランダム共重合部分を主体とする重合体を水添することによって得られるが、水添前重合体の分子鎖中に、下記のごとき重合体ブロックが含まれていてもよい。水添前重合体に含まれてもよい重合体ブロックとしては、芳香族ビニル化合物重合体、1, 4-結合を主体とするポリブタジエン重合体、および芳香族ビニル化合物と共役ジエンからなり芳香族ビニル化合物が漸増するテーパー状重合体などがあげられる。これらの重合体ブロックが存在すると、(a-1)水添体の物性上の特徴は若干損なわれるものの、水添体のブロッキング性が低下することにより取扱い性が向上するため、工業的に有用な場合がある。水添前重合体における前記重合体ブロックの全分子鎖中の割合は、特に限定されるものではないが、50重量%以下が好ましく、40%重量%以下がより好ましい。重合体ブロックの割合が50重量%を越えると、柔軟性が低下する。

【0017】前記水添前重合体は、カップリング剤の使用により重合体分子鎖がカップリング剤残基を介して延長または分岐した重合体であってもよい。この際用いられるカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、メチルジクロロシラン、四塩化ケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1, 2-ジブromoエタン、1, 4-クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

【0018】本発明の(a-1)水添ジエン系重合体に

において、分子鎖中の共役ジエン部分の二重結合の水素添加率は、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。80%未満では、耐候性が不十分となる。さらに、本発明の(a-1)水添ジエン系重合体は、数平均分子量が好ましくは5万~70万、より好ましくは5万~60万である。5万未満では、機械的強度が不十分となり、一方70万を越えるとの流動性が不足し成形加工性が不十分となる。

【0019】(a-2)水添体

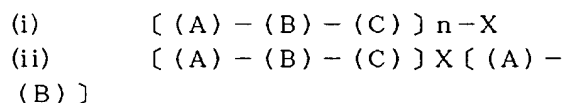
(a-2)水添体は、下記の(A)、(B)および(C)の各ブロックを主成分とする共重合体である。なお、(a-2)水添体を得るために用いられるビニル芳香族化合物および共役ジエンは、上記(a-1)水添体の水添前重合体を得るために用いられるものと同様である。

【0020】(A)ブロックは、芳香族ビニル化合物単位から実質的になるブロックである。好ましくは、芳香族ビニル化合物の単独重合体ブロック、あるいは芳香族ビニル化合物単位を90重量%以上、共役ジエン単位を10重量%以下含有する芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体の共役ジエン部分の80重量%以上が水素化された重合体ブロックである。(A)ブロック中の芳香族ビニル化合物含量が90重量%未満では、強度および耐候性が低下する。また、(A)ブロックの好ましい数平均分子量は、0.2万~4.2万である。(a-2)水添体中、(A)ブロックの好ましい含量は5~60重量%、さらに好ましくは10~55重量%である。5重量%未満では、(a-2)水添体の耐熱性、機械的強度が劣る。一方60重量%を越えると、加工性、柔軟性が劣る。

【0021】(B)ブロックは、共役ジエン単位から実質的になる共役ジエンブロックが水素添加されたブロックである。水素添加前の共役ジエンブロック中のビニル結合した共役ジエン含量(ビニル結合含量)は、好ましくは25~95重量%、より好ましくは30~90重量%である。例えば共役ジエンがブタジエンの場合、ビニル結合含量が25重量%未満では、水素化されるとポリエチレン連鎖が生成し、ゴムの性質が失われ、一方95重量%を超えると、機械的強度、加工性や耐熱性に劣り、得られる水添ジエン系重合体をペレット化した場合、そのペレットのブロッキングが激しいので好ましくない。(B)ブロックは、水素添加前の共役ジエンブロックの二重結合が80%以上水素化されていることが好ましい。(B)ブロックの好ましい数平均分子量は1.5万~6.3万、より好ましくは3.5万~4.2万である。また、(a-2)水添体中、(B)ブロックの好ましい含量は、30~90重量%、より好ましくは35~80重量%である。(B)ブロックの含量が30重量%未満では、(a-2)水添体の柔軟性が低下し、一方90重量%をこえると加工性、機械的強度が低下する。

【0022】(C)ブロックは、ビニル結合含量が25%未満、好ましくは20%未満のポリブタジエン重合体ブロックが水素添加されたブロックである。ビニル結合含量が25%以上では、水素化されると(C)ブロックの樹脂的性質が失われ、また(a-2)水添体の熱可塑性エラストマーの性質が失われる。(C)ブロックは、水素添加前のポリブタジエンブロックのブタジエン単位の二重結合が80%以上水素化されていることが好ましい。また、(C)ブロックの好ましい数平均分子量は、0.25万~4.2万である。(a-2)水添体中、(C)ブロックの含量は、5~60重量%、好ましくは5~50重量%である。(C)ブロックの含量が5重量%未満では、(a-2)水添体の力学的性質が劣り、一方60重量%を超えると、ゴムの性質が失われ好ましくない。

【0023】また、(a-2)水添体は、重合体ブロック(A)、(B)および(C)が結合して形成されたブロックに、さらにカップリング剤残基を介して、重合体ブロック(A)、(B)および(C)のうち少なくとも1個の重合体ブロックが結合し、例えば下記式(i)、(ii)で表される重合体分子鎖が延長または分岐した構造であつてもよい。



〔上記式中、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示し、使用されるカップリング剤も、(a-1)水添体で使用されるものと同様である〕

【0024】このような(a-2)水添体は、共役ジエンに由来する二重結合が、その80%以上飽和(水素添加)されていることが好ましく、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%である。該二重結合の飽和率が80%未満では、熱可塑性エラストマーの熱安定性、耐久性が劣る。(a-2)水添体の数平均分子量は5万~70万であり、好ましくは10万~60万である。5万未満では耐熱性、強度が低下し、70万を越えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。(a-2)水添体は、例えば特開平2-133406号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0025】(a-3)水添体

(a-3)水添ジエン系共重合体は、(D)ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック(以下「(D)ブロック」ともいう)と、(E)共役ジエン部分のビニル結合含量が25~95%である、共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物・共役ジエン共重合体ブロック(以下「(E)ブロック」ともいう)とが、直鎖状あるいは分岐状に配列したブロック共重合体の二重結合の80%以上が水素添加されたものである。上記ブロック共重合体は、例えば(D)-(E)-(D)または(D)-(E)のように配列され

た構造を有する。

【0026】(a-3) 水添体を得るために用いられるビニル芳香族化合物および共役ジエンとしては、上記(a-1) 水添体を得るために用いられるものとして例示した化合物を挙げることができる。上記(D) ブロックは、水素添加により通常の低密度ポリエチレン(LDPE)に類似の構造を示す結晶性の重合体ブロックとなる。ブロック(D) 中の1, 2-ビニル結合含量は、通常25%以下であるが、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下であることが望ましい。ブロック(D) 中の1, 2-ビニル結合含量が25%を越えた場合には、水素添加後の結晶融点の降下が著しく、機械的強度が劣る。

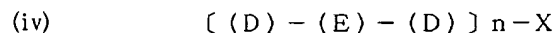
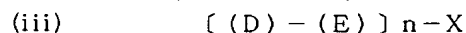
【0027】また、(E) ブロックは、共役ジエン重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物・共役ジエン共重合体ブロックであり、水素添加によりゴム状のエチレン・1-ブテン共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物・エチレン・1-ブテン共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。

【0028】(E) ブロックのビニル芳香族化合物単位の含有量は、(E) ブロックを構成するモノマー単位の35重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下であり、35重量%を超えると(E) ブロックのガラス転移温度が上昇し、低温特性、柔軟性が劣る。(E) ブロックの共役ジエン部分のビニル結合量は、25~95%、好ましくは25~75%さらに好ましくは25~55%であり、25%未満あるいは95%を超えると、水素添加により、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、それぞれポリエチレン連鎖、ポリ1-ブテン連鎖に由来する結晶構造を形成して樹脂状の性状となり、柔軟性に劣る結果となる。

【0029】また、(a-3) 水添体を得るための水添前重合体であるブロック共重合体は、(D) ブロックと(E) ブロックの割合が、通常、(D) ブロック5~90重量%、好ましくは10~80重量%、(E) ブロック95~10重量%、好ましくは90~20重量%(ここで、(D)+(E)=100重量%)である。(D) ブロックが5重量%未満、即ち(E) ブロックが95重量%を超える場合には、結晶性の重合体ブロックが不足し、(a-3) 成分の力学的性質が劣るため好ましくない。また、(D) ブロックが90重量%を超え、(E) ブロックが10重量%未満の場合には、(a-3) 成分の硬度が上昇し、好ましくない。なお、(D) ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.25万~63万、より好ましくは1万~48万である。また(E) ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.5万~66.5万、より好ましくは2万~54万である。

【0030】なお、水添前重合体である上記ブロック共重合体は、(D) ブロックおよび(E) ブロックが結合して形成されたブロックに、さらにカップリング剤残

基を介して、(D) ブロックおよび(E) ブロックのうち少なくとも1個の重合体ブロックが結合し、例えば下記式(iii)、(iv)で表されるような延長したあるいは分岐状の配列構造を有していてもよい。



(上記式中、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示し、使用されるカップリング剤も、(a-1) 水添体で使用されるものと同様である)

【0031】以上のブロック共重合体が水素添加されることにより、該ブロック共重合体の共役ジエンに由来する二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である(a-3) 水添体が得られる。共役ジエンに由来する二重結合は、その80%以上飽和されていることが好ましく、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%である。共役ジエン部分の二重結合の飽和率が80%未満では、熱可塑性エラストマーの熱安定性、耐久性に劣る。(a-3) 水添体の数平均分子量は5万~70万であり、好ましくは10万から60万である。5万未満では耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、70万を超えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。(a-3) 成分は、例えば特開平3-1289576号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0032】次に、(イ) 熱可塑性エラストマーに、所望により含有される(b) その他の熱可塑性重合体(以下、単に「熱可塑性重合体」ともいう)について説明する。好ましい(b) 成分として、ビニル芳香族系重合体を挙げることができる。上記ビニル芳香族系重合体は、ビニル芳香族化合物の単独重合体、これと他の単量体との共重合体、ゴム状重合体の存在下でビニル芳香族化合物あるいはビニル芳香族化合物と他の単量体を重合して得られるゴム状重合体で変成したビニル芳香族化合物重合体であって、上記(a) 成分であるブロック共重合体および水添ジエン系重合体を除くものが挙げられ、これらは単独で、あるいは組み合わせて用いられる。

【0033】芳香族ビニル系重合体で使用されるビニル芳香族化合物としては、前記(a) 成分のブロック共重合体で用いられるビニル芳香族化合物を挙げることができる。また、これらのビニル芳香族化合物と共重合可能な他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアニ化ビニル化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、

アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；無水マレイン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α -または β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物；グリシジルメタクリレートなどのエポキシ化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミドなどを挙げることができる。これらの共重合可能な他の単量体は1種単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0034】芳香族ビニル系重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上である。

【0035】芳香族ビニル系重合体の具体例としては、ポリスチレン、ポリ0-メチルスチレン、ポリm-メチルスチレン、ポリp-メチルスチレン、スチレン・(メタ)アクリル酸共重合体、ポリクロルスチレン、ポリ α -メチルスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン・メタクリル酸メチル共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、スチレン・ α -メチルスチレン共重合体、スチレン・ α -メチルスチレン・(メタ)アクリル酸メチル共重合体、スチレン・ α -メチルスチレン・アクリロニトリル・(メタ)アクリル酸メチル共重合体などを挙げることができる。これらの他に、例えばハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、アクリロニトリル・エチレンプロピレン・スチレン樹脂、メタクリル酸メチル・ブタジエン・スチレン樹脂、メタクリル酸メチルと上記(a)成分のブロック共重合体の水添体とのグラフト共重合樹脂などのゴム変性物が挙げられる。これらは1種単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いられる。

【0036】芳香族ビニル系重合体の重量平均分子量は、好ましくは0.5万~100万、さらに好ましくは1万~70万、特に好ましくは2万~50万である。0.5万未満では機械的強度に劣り、100万超えると加工性が著しく劣る。

【0037】(イ)熱可塑性エラストマーに含有される(b)成分として、上記芳香族ビニル系重合体の他に、IIR、EP(D)M、SBR、NBR、BR、NR、IR、1,2-ポリブタジエン、AR、CR、などのゴム質重合体；ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ジエン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン、ポリフェニ

ルサルファイドを挙げることができるが、上記芳香族ビニル系重合体が最も好ましい。

【0038】(イ)熱可塑性エラストマーを構成する(a)および(b)の各成分は、成形する前に必要に応じて従来公知の方法で官能基などで変性した重合体でもよい。かかる変性重合体は、例えばカルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を未変性成分に導入することにより得ることができる。官能基を導入する方法としては、

①官能基を含有する共役ジエンあるいはビニル芳香族化合物を用い、単量体の官能基を保護した状態で共重合してブロック共重合体を得、重合完結後、脱保護を行う手法で重合中に付加させる方法、

②官能基を有するラジカル重合性単量体を既知のグラフト化反応によって重合体に付加させる方法、

③上記②の方法の1種であるが、官能基を含有する単量体と共に、有機過酸化物またはアゾ化合物の存在下もしくは非存在下に、重合体をニーダー、ミキサー、押出機などを用いて混練りして、官能基を付加させる方法などが挙げられる。

上記①~③の方法は、工業的に簡便であり、効果的である。

【0039】(a)成分である水添ジエン系重合体を変性する場合、官能基の量は、通常、該重合体(a)を構成する重合体100重量%に対して、0.01~10重量%、好ましくは0.1~8重量%、さらに好ましくは0.15~5重量%である。

【0040】(a)成分あるいは(b)成分の重合体に官能基を導入するために用いられる単量体の好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシエチレンメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどが挙げられる。

【0041】また、(a)成分あるいは(b)成分は、混合中に架橋剤の存在下で動的に熱処理を施す動的架橋、あるいは多孔性フィルム又はシートに成形後、既知の方法で架橋することもできる。架橋方法は、硫黄架橋、過酸化物架橋、樹脂架橋、金属イオン架橋、電子線架橋、シラン架橋などが挙げられる。

【0042】本発明の組成物の(イ)成分である熱可塑性エラストマーは、前述した如く、(a)ビニル芳香族化合物・共役ジエン系ブロック共重合体(ブロック共重合体)および/または水添ジエン系重合体50重量%以上と、(b)その他の熱可塑性重合体(熱可塑性重合体)0~50重量%とからなる。従って、これら3種類

の成分の組み合わせは、下記①～⑥の6とおりである。

- ①ブロック共重合体単独
- ②水添ジエン系重合体単独
- ③ブロック共重合体と水添ジエン系重合体
- ④ブロック共重合体と熱可塑性重合体
- ⑤水添ジエン系重合体と熱可塑性重合体
- ⑥ブロック共重合体、熱可塑性重合体と水添ジエン系重合体

上記③の組み合わせにおいてはブロック共重合体が1～99重量%、水添ジエン系重合体が99～1重量%であることが好ましい。④および⑤の組み合わせでは、ブロック共重合体または水添ジエン系重合体が50～99重量%、熱可塑性重合体が50～1重量%であることが好ましく、さらに好ましくはブロック共重合体または水添ジエン系重合体が60～90重量%、熱可塑性重合体が40～10重量%である。⑥の組み合わせにおいては、ブロック共重合体と水添ジエン系重合体の合計が好ましくは50～99重量%、熱可塑性重合体が50～1重量%、さらに好ましくはブロック共重合体と水添ジエン系重合体の合計が60～90重量%、熱可塑性重合体が40～10重量%である。上記①～⑥のいずれの組み合わせも好ましいものであるが、④、⑤、⑥の組み合わせは、フィルムまたはシートに成形したときに、成形時の流れ方向(MD方向)の100%弾性率がそれに直角方向(TD方向)の100%弾性率の1.5倍以上となるような異方性を示し、充填剤を配合して延伸したときに本発明のフィルムまたはシートに微細な空孔を形成することが容易となり、水蒸気などの気体透過性が優れる結果となるので、特に好ましい組み合わせである。

【0043】本発明の多孔性フィルムまたはシート用熱可塑性エラストマー組成物に含有される(ロ)充填剤としては、無機および有機の充填剤が用いられる。無機充填剤の好ましい具体例として、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、ガラス粉、シラスバルーン、ゼオライト、珪藻白土、ハイドロタルサイト、非晶性アルミノシリケートなどを挙げることができ、特に炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、シリカなどが好ましく用いられる。

【0044】有機充填剤の具体例として、木粉、パルプ、紙の破砕粉などのセルロース系粉末；牛皮革粉などの動物性蛋白質繊維；NBR、アクリル系ゴム質重合体、SBRおよびこれらのカルボキシ基、アミノ基、水酸基、エポキシ基あるいはアクリル基による変性体などの架橋された粒子状の有機ポリマー粉などが挙げられる。

【0045】これら充填剤は単独でまたは2種類以上組

み合わせて用いられる。また粉体表面を脂肪酸処理、脂肪酸処理、カチオン処理、アニオン処理など公知の方法で表面処理することもできる。充填剤の平均粒径は好ましくは0.01 μ m以上30 μ m以下、さらに好ましくは0.05 μ m以上10 μ m以下である。また充填剤は、熱可塑性樹脂とのマスターバッチとして使用することも好ましい。好ましい熱可塑性樹脂はポリスチレンなどのスチレン系樹脂、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのエチレン系重合体などである。マスターバッチ中の充填剤の濃度は好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。このように充填剤をマスターバッチとして用いることにより、(イ)熱可塑性エラストマー中に(ロ)充填剤が良好に分散する。なお、本発明においては、マスターバッチに用いられた上記熱可塑性樹脂は、(イ)熱可塑性エラストマーの(b)その他の熱可塑性重合体成分として取り扱われる。

【0046】(ロ)充填剤は、(イ)熱可塑性エラストマー100重量部対して、50～400重量部、好ましくは100～300重量部、さらに好ましくは120～250重量部の範囲で用いられる。(ロ)充填剤が50重量部未満では、延伸してフィルムまたはシートとした場合に気孔が十分に形成されないで好ましくない。また充填剤が400重量部を超えて配合された場合、フィルムまたはシートの柔軟性や弾性回復性が著しく劣るので好ましくない。

【0047】本発明の組成物には、上記(イ)および(ロ)成分の他に必要に応じて、酸化防止材、帯電防止材、耐候材、紫外線吸収材、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃化、防菌、防かび剤、粘着付与剤、軟化剤、可塑剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、充填剤、ナフテン油、パラフィン系鉱物油、ジオクチルフタレートなどの無極性/極性の可塑剤などを適宜配合することができる。

【0048】本発明の多孔性フィルムまたはシートは(イ)および(ロ)成分、必要に応じて上記の成分を適宜混合したのち、フィルムまたはシート化し少なくとも一軸方向に延伸をかけることにより得られる。未延伸フィルムまたはシートの成形法は上記成分をタンブラーやヘンシェルミキサーなどで混合した後、直接Tダイフィルム成形装置やインフレーション成形装置で成形する方法を用いてもよいが、一度混練装置を用いてペレットとしたものをフィルム成形する方法が好ましい。混練装置としては二軸押出機や単軸押出機などの連続装置、あるいは加圧式ニーダー、バンバリーミキサーなどの回分式装置などを用いることができる。回分式装置を用いた場合、フィーダーニーダーやシートカッター、粉碎機などを用いてペレットを作成することができる。未延伸フィルムまたはシート成形装置としては、通常上記のTダイ

イ押し装置やインフレーション製膜装置を用いることができるが、これらに制限されない。

【0049】上記方法で得られた未延伸フィルムまたはシートは、少なくともフィルムまたはシートの流れ方向に、通常ロール延伸にて一軸延伸されるが、一軸延伸後テンター延伸機、エアーインフレーション延伸機、マンドレル延伸機などを用いて流れと垂直方向に二軸延伸することもできる。延伸は、一段でもあるいは二段以上で行われる。また、公知のコロナ放電処理法による表面処理を行ってもよい。また延伸は、本発明の組成物の流動開始温度より100℃から10℃低い範囲で行う加熱延伸、あるいは常温で延伸を行冷延伸のいずれの方法を用いてもよい。なお、本発明では、流動開始点をフローテスター（島津製作所製）でQ-T曲線（加重：10Kg f、昇温：6℃/分、オリフィス径：1φ×2mm）を求めることにより規定した。

【0050】本発明の好ましい延伸倍率は1.2倍から8倍、さらに好ましくは1.5倍から4倍である。1.2倍より低い延伸倍率では充分な空孔を形成しないので好ましくない。また延伸倍率が8倍を超えるとフィルムの弾性回復性が劣り好ましくない。

【0051】本発明の多孔性フィルムまたはシートは、単独で用いることもできるが、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのオレフィン系樹脂あるいはSEBS、SEPSなどのスチレン系熱可塑性エラストマーからなる不織布；木綿、羊毛、絹、麻などの天然繊維；ポリエステル、ナイロン、ビニロン、アクリル、ポリプロピレンなどの合成繊維；その他、ガーゼ類、天然皮革、人工皮革、発泡スチロールや発泡ポリエチレンなどの発泡樹脂シートなどと積層して2層以上の多層フィルムまたはシートとして用いることもできる。また、湿布剤、吸熱剤、消毒剤などの薬剤塗布の基材として用いることもできる。

【0052】本発明の多孔性フィルムまたはシートは、柔軟性や弾性回復性を損なわず水蒸気などの気体透過性と水などの液体遮蔽性を持つ特長を生かして、紙オムツや生理用品のエラスティックテープ、バックシート、絆創膏など創傷被覆材、湿布材や消毒剤などの医療用フィルム、果物の保護フィルムなどの農業用フィルム、食品包装材、合羽やテントなどのレジャー用品、手袋、靴、医療用の保護服、作業着、アパレル製品など幅広い用途に用いることができる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げ詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および％は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中、各種の物性の評価は、次の方法で測定した。

【0054】（1）膜厚

後述する成形法で得られたシートやフィルムなどの成形

品の厚みをマイクロメーターで測定した。

（2）引張特性

後述する成形法で得られたシートやフィルムなどの成形品を、127mm×25mmの短冊状に打ち抜き500mm/minの速度で測定した。モジュラス（弾性率）の単位はg/25mmである。

MD100：成形品の流れ方向の100%モジュラス

TD100：成形品の流れ方向に対して垂直方向の100%モジュラス

TD300：成形品の流れ方向に対して垂直方向の100%モジュラス

これらのモジュラスが小さいほど柔軟性に優れている。

（3）弾性回復性

後述する成形法で得られたシートやフィルムなどの成形品を、127mm×25mmの短冊状に打ち抜き500mm/minの速度で200%伸長し、500mm/minの速度で歪みを解放した。試験前と試験後の長さの変化を測定し以下の式に従い永久伸びを測定し弾性回復性の指標とした。永久伸びの数値が小さいほど弾性回復性に優れている。

永久伸び＝ $(L1-L0)/L0 \times 100$ (%)

L0：伸長前のフィルムの長さ

L1：200%伸長歪み解放後のフィルムの長さ

（4）透湿性

JIS K7129 A法に基づき測定した。装置としてはDr. LYSSY製 L80-4000型を用い、測定温度40℃、相対湿度差90%RHの条件で測定した。なお、標準サンプルとして透湿度5000g/m²dayのゴアテックスフィルムを用いた。値が大きいほど透湿性に優れている。

【0055】用いた各成分は、以下の通りである。

（1）ブロック重合体成分

SBS-1 スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体〔TR2827 日本合成ゴム製〕

SBS-2 スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体〔TR2000 日本合成ゴム製〕

SIS スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体〔SIS5000 日本合成ゴム製〕

【0056】（2）水添ジエン系共重合体

水添ジエン系共重合体A

水添ブロック共重合体Aは日本合成ゴム株式会社製のもので、A-B構造（Aはポリスチレンブロック、Bはスチレンとブタジエンの共重合体ブロックのブタジエン部の二重結合を水添したもの）を有し、全結合スチレンは10%、A部のスチレン量6%、水添前のブタジエン部のビニル量（1,2結合量）が80%で、全分子量300,000の水添ブロック共重合体。

水添ジエン系共重合体B

水添ブロック共重合体Bは、日本合成ゴム株式会社製のもので、D-E-F構造（Dはポリスチレンブロック、

Eは1,2-ビニル含量の多いポリブタジエン、Fは1,2-ビニル含量の少ないポリブタジエンでEおよびFはブタジエン部の二重結合が水添されている)を有し、水添前のE部のビニル量が39%、F部のビニル量が15%で、全分子量が150,000の水添ブロック共重合体。

水添ジエン系共重合体C

水添ブロック共重合体Cは、日本合成ゴム株式会社製のもので、G-H-G構造(Gは1,2-ビニル含量の少ないポリブタジエン、Hは1,2-ビニル含量の多いポリブタジエンでそれぞれのブタジエン部の二重結合が水添されている)を有し、水添前のG部のビニル量が15%、H部のビニル含量が35%で、全分子量が300,000の水添ブロック共重合体。

水添ジエン系共重合体D

水添ブロック共重合体Cは、日本合成ゴム株式会社製のもので、G-H-G構造(Gは1,2-ビニル含量の少ないポリブタジエン、Hは1,2-ビニル含量の多いポリブタジエンでそれぞれのブタジエン部の二重結合が水添されている)を有し、水添前のC部のビニル量が15%、B部のビニル含量が80%で、全分子量が300,000の水添ブロック共重合体。

SEBS-1

スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の水素添加物〔シェル化学製、Krayton G1657〕

SEBS-2

スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の水素添加物〔シェル化学製、Krayton G1650〕

SEPS-1

スチレン-イソプレン-スチレン共重合体の水素添加物〔クラレ製、ハイブラー HVS-3〕

SEPS-2

スチレン-イソプレン-スチレン共重合体の水素添加物〔クラレ製、SEPTON 2007〕

SEPS-3

スチレン-イソプレン-スチレン共重合体の水素添加物〔クラレ製、SEPTON 2005〕

【0057】(3)その他の熱可塑性重合体

PS-1 ポリスチレン〔トーボレックス525 三井東圧化学製〕

PS-2 ポリスチレン〔トーボレックス500 三井東圧化学製〕

HIPS ハイインパクトポリスチレン〔トーボレックスH1830 三井東圧化学製〕

AS アクリロニトリル-スチレン共重合体〔AS230 テクノポリマー製〕

MS MMA-スチレン共重合体〔セビアン MAS10 ダイセル化学工業製〕

SMAH スチレン-無水マレイン酸共重合体〔ダイラークD332 アーコケミカル製〕

ABS アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体〔ABS12 テクノポリマー製〕

AES アクリロニトリル-エチレンプロピレン-スチレン共重合体〔AES110 テクノポリマー製〕

PE-1 低密度ポリエチレン〔LF405M 日本ポリケム製〕

PE-2 線状低密度ポリエチレン〔UF423 日本ポリケム製〕

EG エチレン-オクテン共重合体〔EG-8100 ダウケミカル製〕

TPO オレフィン系TPE〔M142E トクヤマ製〕

CAP 軟質オレフィン樹脂〔CAP350 宇部レキセン製〕

【0058】(4)充填剤

Ca-1 炭酸カルシウム-1〔SL-1500 竹原化学製 平均粒径2.0 μ m〕

Ca-2 炭酸カルシウム-2〔SL-800 竹原化学製 平均粒径4.0 μ m〕

Ca-3 炭酸カルシウム-3〔SL-2200 竹原化学製 平均粒径1.3 μ m〕

Ca-4 表面処理炭酸カルシウム〔WS-KK 竹原化学製 平均粒径2.0 μ m〕

Ca-5 炭酸カルシウム/ポリエチレンマスターバッチ〔カルベットA 日東粉化製 炭酸カルシウム80重量%、平均粒径1.7 μ m〕

Ca-6 炭酸カルシウム/ポリスチレンマスターバッチ〔竹原化学製 炭酸カルシウム80wt%、平均粒径2.0 μ m〕

Si シリカ〔FPS-3 シオノギ製薬製 平均粒径1.9 μ m〕

Ba 硫酸バリウム〔W-1 竹原化学製 平均粒径1.5 μ m〕

【0059】(5)その他成分

可塑剤 パラフィン系鉱物油〔PW-90 出光興産製〕

【0060】本発明の多孔性フィルムまたはシートの製造法を以下に示すが、本発明は下記の方法に限定されるものではない。

〔ペレット製造法1〕(イ)成分と(ロ)成分を所定量計量し、二軸押出機(PCM-45、池貝製)で混練し、ストランドをカッティングすることによりペレットを作成した。

〔ペレット製造法2〕(イ)成分を所定量計量する。また(ロ)成分としてマスターバッチとした充填剤を用い、所定量計量する。これらをブレンドし一軸押出機(50mm ϕ 、日本プラコン製)で混練し、ストランドをカッティングする方法でペレットを作成した

〔製膜法1〕一軸押出機(50mm ϕ 、日本プラコン製)の先に400mm幅のTダイを取り付け、上記の製造法1ある

いは2で得られたペレットを押し出し、500mm幅引き取り機で引き取りフィルムまたはシートを得た。条件は、押出機のシリンダー温度180～230℃、T-ダイの温度200℃、また引き取り機のロール温度は15～50℃、引き取り速度は2m/min～20m/minにて行った。

〔製膜法2〕一軸押出機(50mmφ、日本プラコン製)の先にスパイラルダイを取り付け、上記の製造法1あるいは2で得られたペレットを押し出し、圧縮エアーをダイ中心部より吹き込み、インフレーション引き取り機で引き取るによりフィルムを得た。押出機のシリンダー温度は180～230℃、スパイラルダイ温度は200℃、引き取り機のロール温度は15～50℃、引き取り速度は4m/min～12m/min、ブロー比は2～3にて行った。

〔延伸法〕上記製膜法で得られたフィルムを引き取り方向にスリットしたものをロール延伸機により一軸延伸を行った。

延伸温度：50℃

延伸倍率：3倍

延伸速度：12m/min

上記の条件で延伸を行った。

【0061】実施例1～50、比較例1～7

表1～9に示す配合処方により、上記の手順に従い、組成物を調製し、調製された組成物から多孔性フィルムを作製した。さらに、該フィルムの物性を上記した方法により測定した。結果を表1～9に示した。

【0062】

【表1】

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| ブロック共重合体 | | | | | | |
| SBS-1 | 100 | | | | | |
| SBS-2 | | 100 | | | | |
| SIS | | | 100 | | | |
| 水添ジェン系共重合体 | | | | | | |
| A | | | | 100 | | |
| B | | | | | 100 | |
| C | | | | | | 100 |
| D | | | | | | |
| SEBS-1 | | | | | | |
| SEBS-2 | | | | | | |
| SEPS-1 | | | | | | |
| SEPS-2 | | | | | | |
| SEPS-3 | | | | | | |
| 充填剤 | | | | | | |
| Ca-1 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 製造法 | | | | | | |
| ペレット製造法1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ペレット製造法2 | | | | | | |
| 製膜法1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 製膜法2 | | | | | | |
| 物性 | | | | | | |
| 膜厚(μm) | 30 | 30 | 31 | 30 | 30 | 31 |
| MD100(g/25mm) | 52 | 130 | 48 | 52 | 72 | 85 |
| TD100(g/25mm) | 48 | 120 | 40 | 41 | 65 | 73 |
| TD300(g/25mm) | 80 | 330 | 78 | 75 | 92 | 112 |
| 永久伸び(%) | 20 | 28 | 22 | 23 | 23 | 27 |
| 透湿性(g/m ² day) | 3200 | 3300 | 3300 | 3100 | 3100 | 3200 |

【0063】

【表2】

| 実施例 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| ブロック共重合体 SBS-1 SBS-2 SIS | | | | | | |
| 水添ジエン系共重合体 A B C D SEBS-1 SEBS-2 SEPS-1 SEPS-2 SEPS-3 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 充填剤 Ca-1 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 製造法 ペレット製造法1 ペレット製造法2 製膜法1 製膜法2 | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ |
| 物性 膜圧 (μm) MD100 (g/25mm) TD100 (g/25mm) TD300 (g/25mm) 永久伸び (%) 透湿性 (g/m ² day) | 31 62 58 86 22 3100 | 32 85 71 89 23 3100 | 31 99 86 101 24 3200 | 31 89 76 93 24 3200 | 30 96 88 109 25 3100 | 30 72 68 89 24 3200 |

【0064】

【表3】

| 実施例 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ブロック共重合体 SBS-1 SBS-2 SIS | 70 | | | | | 20 | 35 |
| 水添ジエン系共重合体 A B C D SEBS-1 SEBS-2 SEPS-1 SEPS-2 SEPS-3 | | 70 | 70 | 70 | 70 | 40 | 35 |
| 熱可塑性重合体 PS-1 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 充填剤 Ca-1 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 製造法 ペレット製造法1 ペレット製造法2 製膜法1 製膜法2 | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ |
| 物性 膜圧 (μm) MD100 (g/25mm) TD100 (g/25mm) TD300 (g/25mm) 永久伸び (%) 透湿性 (g/m ² day) | 30 490 55 89 21 3100 | 31 441 40 68 20 3100 | 30 480 73 92 25 3200 | 30 542 75 92 22 3100 | 32 551 80 95 23 3000 | 31 482 51 81 20 3200 | 30 451 47 77 21 3200 |

【0065】

【表4】

| 実施例 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| ブロック共重合体 | | | | | | | |
| SBS-1 | 40 | | | 25 | 40 | 45 | 35 |
| SBS-2 | | | | | | | |
| SIS | 20 | | | 25 | 40 | 45 | 35 |
| 水添ジェン系共重合体 | | | | | | | |
| A | | | 35 | | | | |
| B | | | | | | | |
| C | | | | | | | |
| D | | | | | | | |
| SEBS-1 | | 35 | 35 | | | | |
| SEBS-2 | | | | | | | |
| SEPS-1 | | 35 | | | | | |
| SEPS-2 | | | | | | | |
| SEPS-3 | | | | | | | |
| 熱可塑性重合体 | | | | | | | |
| PS-1 | 30 | 30 | 30 | 50 | 20 | 10 | 30 |
| 充填剤 | | | | | | | |
| Ca-1 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| その他の成分 | | | | | | | |
| 可塑剤 | | | | | | | 100 |
| 製造法 | | | | | | | |
| ペレット製造法1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ペレット製造法2 | | | | | | | |
| 製膜法1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 製膜法2 | | | | | | | |
| 物性 | | | | | | | |
| 膜厚 (μm) | 32 | 29 | 31 | 30 | 31 | 30 | 31 |
| MD100 (g/25mm) | 445 | 547 | 480 | 560 | 420 | 412 | 340 |
| TD100 (g/25mm) | 44 | 78 | 65 | 70 | 41 | 40 | 32 |
| TD300 (g/25mm) | 73 | 93 | 72 | 120 | 68 | 61 | 65 |
| 永久伸び (%) | 20 | 22 | 23 | 28 | 23 | 22 | 19 |
| 透湿性 (g/m ² day) | 3200 | 3100 | 3100 | 3500 | 3100 | 3200 | 4000 |

【0066】

【表5】

| 実施例 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 |
|---|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| ブロック共重合体 SBS-1 SBS-2 SIS | | | | 56 | 28 | 56 |
| 水添ジエン系共重合体 A B C D SEBS-1 SEBS-2 SEPS-1 SEPS-2 SEPS-3 | 50 | 80 | 90 | 20 | 40 | 20 |
| 熱可塑性重合体 PS-1 | 50 | 20 | 10 | 24 | 12 | 24 |
| 充填剤 Ca-1 Ca-2 Ca-3 Ca-4 Ca-5 Ca-6 Si Ba | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 100 |
| 製造法 ペレット製造法1 ペレット製造法2 製膜法1 製膜法2 | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ |
| 物性 膜圧 (μm) MD100 (g/25mm) TD100 (g/25mm) TD300 (g/25mm) 永久伸び (%) 透湿性 (g/m ² day) | 30 610 110 150 29 3200 | 30 510 73 83 22 3100 | 31 500 70 81 23 3100 | 31 412 72 103 25 3200 | 30 351 51 82 28 3300 | 30 793 111 184 20 2600 |

【0067】

【表6】

| 実施例 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|---|--------------------------------------|
| ブロック共重合体 SBS-1 SBS-2 SIS | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 |
| 水添ジェン系共重合体 A B C D SEBS-1 SEBS-2 SEPS-1 SEPS-2 SEPS-3 | 20 50 | 20 80 | 20 90 | 20 | 20 | 20 |
| 熱可塑性重合体 PS-1 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 充填剤 Ca-1 Ca-2 Ca-3 Ca-4 Ca-5 Ca-6 Si Ba | 300 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 製造法 ペレット製造法1 ペレット製造法2 製膜法1 製膜法2 | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ |
| 物性 膜圧 (μm) MD100 (g/25mm) TD100 (g/25mm) TD300 (g/25mm) 永久伸び (%) 透湿性 (g/m ² day) | 30 272 32 55 29 3800 | 31 482 113 134 24 3100 | 32 301 62 93 26 3300 | 31 399 58 121 23 3400 | 32 293 56 74 29 3400 | 31 403 69 113 24 3200 |

【0068】

【表7】

| 実施例 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| ブロック共重合体 SBS-1 | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 |
| 水添ジエン系共重合体 A | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 熱可塑性重合体 PS-1 PS-2 HIPS AS MS SMAH ABS AES | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 充填剤 Ca-1 Ca-2 Ca-3 Ca-4 Ca-5 Ca-6 Si Ba | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 製造法 ペレット製造法1 ペレット製造法2 製膜法1 製膜法2 | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ |
| 物性 膜厚 (μm) MD100 (g/25mm) TD100 (g/25mm) TD300 (g/25mm) 永久伸び (%) 透湿性 (g/m ² day) | 31 480 90 140 28 4000 | 31 390 65 98 27 3500 | 32 410 75 120 26 3300 | 31 410 80 110 23 3200 | 30 411 73 121 25 3100 | 30 430 85 121 27 3200 |

【0069】

【表8】

| 実施例 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 |
|---|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| ブロック共重合体 SBS-1 | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 |
| 水添ジエン系共重合体 A | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 熱可塑性重合体 PS-1 PS-2 HIPS AS MS SMAH ABS AES | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 充填剤 Ca-1 Ca-2 Ca-3 Ca-4 Ca-5 Ca-6 Si Ba | 200 200 | 200 200 | 200 200 | 200 200 | 200 200 | 200 200 |
| 製造法 ペレット製造法1 ペレット製造法2 製膜法1 製膜法2 | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ |
| 物性 膜厚 (μm) MD100 (g/25mm) TD100 (g/25mm) TD300 (g/25mm) 永久伸び (%) 透湿性 (g/m ² day) | 30 400 65 93 24 3100 | 30 520 65 123 28 3300 | 31 500 55 111 24 3200 | 31 420 83 128 26 3200 | 31 430 93 135 26 3200 | 31 420 77 113 28 3100 |

【0070】

【表9】

| 比較例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ブロック共重合体 SBS-1 | 56 | 56 | | | | | |
| 水添ジエン系共重合体 A | 20 | 20 | | | | | |
| 熱可塑性重合体 PS-1 PE-1 PE-2 EG TPO CAP | 24 | 24 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 充填剤 Ca-1 | | 30 | 200 | 200 | 200 | 200 | |
| 製造法 ペレット製造法1 ペレット製造法2 製膜法1 製膜法2 | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ |
| 物性 膜厚 (μm) MD100 (g/25mm) TD100 (g/25mm) TD300 (g/25mm) 永久伸び (%) 透湿性 (g/m ² day) | 31 1200 95 180 16 180 | 30 100 91 175 18 200 | 31 260 62 89 95 3200 | 30 250 65 92 93 3100 | 30 201 55 85 83 3400 | 32 210 58 91 84 3200 | 31 230 65 87 93 3300 |

【0071】実施例1～50、比較例1～7の比較から明らかなように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物から製造されたフィルムまたはシートは、柔軟性と弾性回復性と透湿性の3者のバランスに特に優れている。一方、比較例1および2は、充填剤を配合しないかあるい

は配合量が少ないので、弾性回復性には優れているが透湿性に著しく劣る。ブロック共重合体および水添ジエン重合体のいずれも配合しない比較例3～7は、透湿性には優れているが弾性回復性に劣る。

【0072】

【発明の効果】本発明の組成物から製造されるフィルムまたはシートは、水蒸気、酸素、窒素などの気体透過性に優れ、且つ柔軟性および弾性回復性に優れている。従って紙オムツや生理用品のエラスティックテープ、バックシート、絆創膏など創傷被覆材、湿布材や消毒剤など

の医療用フィルム、果物の保護フィルムなどの農業用フィルム、食品包装材、合羽やテントなどのレジャー用品、手袋、靴、医療用の保護服、作業着、アパレル製品など幅広い用途に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08L 25/10
// B29K 25:00
105:04
B29L 7:00

識別記号

FI
C08L 25/10